

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 44 29 470 A 1**

(61) Int. Cl. 6:

**D 06 P 5/04**

// D06P 5/06,5/10

**DE 44 29 470 A 1**

- (21) Aktenzeichen: P 44 29 470.0  
(22) Anmeldetag: 19. 8. 94  
(23) Offenlegungstag: 2. 3. 95

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
23.08.93 CH 2500/93

(71) Anmelder:  
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

(74) Vertreter:  
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80331 München

(72) Erfinder:  
Schlenker, Wolfgang, Dr., Basel, CH; Strahm, Ulrich,  
Dr., Aesch, CH; Fuso, Francesco, Dr., Therwil, CH

(54) Verfahren zur Verbesserung der Stabilität von Färbungen auf hydrophoben Textilmaterial

(57) Die Farbstabilität von gefärbten Textilmaterialien aus Polyester oder Polyamid lässt sich verbessern durch Aufbringen von Faserstabilisatoren, vorzugsweise Antioxidantien der Lichtschutzmittel auf das Material aus überkritischem CO<sub>2</sub>.

**DE 44 29 470 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Stabilität von Färbungen auf hydrophobem Textilmaterial durch Aufbringen von Faserstabilisatoren auf die Materialien aus überkritischem CO<sub>2</sub>.

5 Gefärbtes hydrophobes Material wird durch Umwelteinflüsse, wie zum Beispiel Licht- oder Luftsauerstoffwirkung, besonders bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung geschädigt. Um eine Beeinträchtigung durch diese Einwirkungen zu unterdrücken, schützt man das gefärbte Material mit geeigneten Antioxidantien und/oder Lichtschutzmitteln.

10 Diese Schutzmittel werden üblicherweise aus wäßrigen Flotten auf das hydrophobe Material aufgebracht, wobei die Schutzmittel nicht quantitativ auf das Material aufziehen, d. h., die verbleibende Flotte enthält noch, abhängig von der jeweiligen Art des Schutzmittels und Substrates, mehr oder weniger große Mengen an verwendeten Schutzmitteln. Die Schutzmittel enthaltenden Abwässer müssen aufwendig gereinigt werden.

15 Aus der DE-A-39 06 724 ist bereits bekannt, daß man textile Substrate aus überkritischem CO<sub>2</sub> mit Dispersionsfarbstoffen färben kann, indem man das Textilmaterial und den Dispersionsfarbstoff unter einem CO<sub>2</sub>-Druck von etwa 190 bar während etwa 10 Minuten auf etwa 130°C erhitzt und anschließend das Volumen vergrößert, wodurch das CO<sub>2</sub> expandiert.

20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Aufbringen von Faserstabilisatoren, vorzugsweise Antioxidantien und Lichtschutzmittel auf das hydrophobe Textilmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem keine oder keine nennenswerten Mengen an Abwässern anfallen.

25 Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Aufbringen von Faserstabilisatoren auf das hydrophobe Textilmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Textilmaterial in überkritischem Kohlendioxid mit Faserstabilisatoren behandelt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, anstelle der wäßrigen Flotten solche Flotten zu verwenden, bei denen das Wasser durch überkritisches Kohlendioxid ersetzt ist. Unter dem Begriff überkritisches CO<sub>2</sub> versteht man CO<sub>2</sub> bei dem der Druck und die Temperatur des CO<sub>2</sub> oberhalb des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur liegen. Hierbei weist das überkritische CO<sub>2</sub> annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise mit der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases vergleichbar ist.

30 Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens tritt keine Abwasserbelastung auf, und das eingesetzte CO<sub>2</sub> kann aufgefangen und erneut eingesetzt werden. Ferner laufen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die für das Aufbringen des oder der Schutzmittel auf das textile Substrat erforderlichen Stoffaustauschvorgänge im Vergleich zu wäßrigen Systemen wesentlich schneller ab, so daß das textile Substrat besonders gut und schnell durchströmt werden kann. Als Vorteil der guten Durchströmung des Substrats treten z. B. beim Aufbringen des oder der Schutzmittel auf Wickelkörper keine Ungleichmäßigkeiten auf. Bei der Verwendung von dispersen Schutzmitteln kommt es praktisch nicht zu unerwünschten Agglomerationen auf dem Fasermaterial, wie dies bei den herkömmlichen wäßrigen Verfahren der Fall sein kann, so daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Fleckenbildungen vermieden werden können.

35 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man disperse Faserstabilisatoren einsetzen kann, die ausschließlich aus dem eigentlichen Schutzmittel bestehen und nicht die üblichen Dispergatoren und Stellmittel enthalten.

40 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß man vor, während oder auch nach dem Färben des hydrophoben Materials mit Dispersionsfarbstoffen aus überkritischem CO<sub>2</sub> wie oben erwähnt, auch die Schutzmittel auf das Substrat aufbringen kann, ohne die Flotte bzw. die Apparatur wechseln zu müssen.

45 Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Faserstabilisatoren handelt es sich vor allem um wasserunlösliche organische Antioxidantien und Lichtschutzmittel mit einem Molgewicht kleiner als 600, die verschiedenen Klassen angehören können, z. B.:

Radikalfänger, Quencher, Peroxidzersetzer, UV-Absorber, Metallionen-Desaktivatoren oder Antiozonantien.

Als Antioxidantien können z. B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

50 1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-di-methylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-( $\alpha$ -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Di-methyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

55 1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecyl-thiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyl-oxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

60 1.4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

65 1.5. Alkyldien-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-( $\alpha$ -methyl-cyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol),

2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphe-nyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.	2,2'-Methylen-bis-[6-( $\alpha,\alpha$ -di-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxyben-
1.6. O-, N- und S-Benylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Iso-octyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.	Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Iso-octyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
1.7. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.	Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
1.8. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.	1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
1.9. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.	2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
1.10. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctade-cyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.	Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctade-cyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.
1.11. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.	4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
1.12. Ester der $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.	35
1.13. Ester der $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alko-holen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.	40
1.14. Ester der $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.	45
1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopen-tylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.	50
1.16. Amide der $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylenediamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylenediamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.	55

Als Lichtschutzmittel können z. B. folgende Verbindungen eingesetzt werden:

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3'5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol,	60
	65

5 nyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl-benztriazol, 2,2'-Methylenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-pheno]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benztriazol mit Polyethylenglycol 300;

[R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

10 mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.  
2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzylxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.  
2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoësäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenyl-salicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butyl-benzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 15 3,5-Di-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.  
2.4. Acrylate, wie z. B.  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.  
20 2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)-phenols], wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-ditert-butylbenzyl-phosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.  
25 2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyil)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 40 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion.  
2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Didecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.  
2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-decyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.  
3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.  
4. Weitere Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyl-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,18,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.  
5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der  $\beta$ -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-,

- Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-( $\beta$ -dodecylmercapto)-propionat.  
 5  
 6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.  
 7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.  
 10  
 8. Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

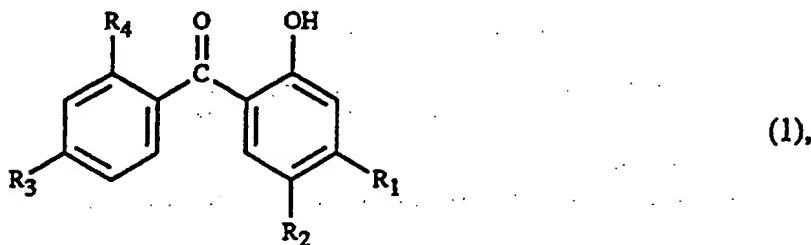
Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren UV-Absorber verwendet. Es handelt sich um organische Substanzen, die UV-Licht besonders im Bereich  $\lambda = 300$  bis 400 nm leicht absorbieren und die aufgenommene Energie durch eine chemische Zwischenreaktion in nicht störende, stabile Verbindungen oder in nicht störende Energienformen verwandeln.

Als UV-Absorber können beispielsweise alle jene genannt werden, die z. B. aus den US-Patentschriften 2 777 828; 2 853 521; 3 259 627; 3 293 247; 3 382 183; 3 403 183; 3 423 360; 4 127 586; 4 230 867; 4 511 596 und 4 698 064 bekannt sind.

Als besonders geeignete Faserschutzmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren Benzoate, Benzophenone, Benzotriazole, Triazine, Zimtsäuredervative, Oxanilide, sterisch gehinderte Amine oder Phenylsalicylate in Betracht.

Bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt:

a) 2-Hydroxybenzophenone der Formel



worin

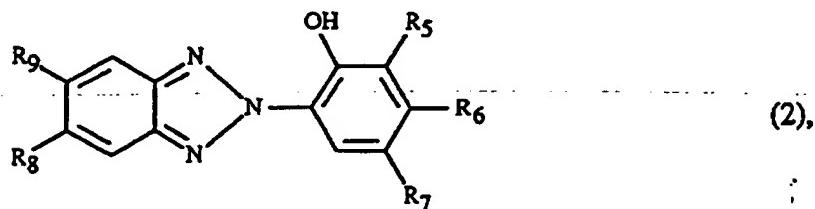
R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>–C<sub>14</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy und

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy bedeuten,

b) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der Formel



worin

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, oder C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

R<sub>6</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy, oder Hydroxy,

R<sub>7</sub>, C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl, Carboxyethyl oder C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,

R<sub>8</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub>-Alkoxycarbonyl oder Carboxy und

R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Chlor

bedeuten,

c) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

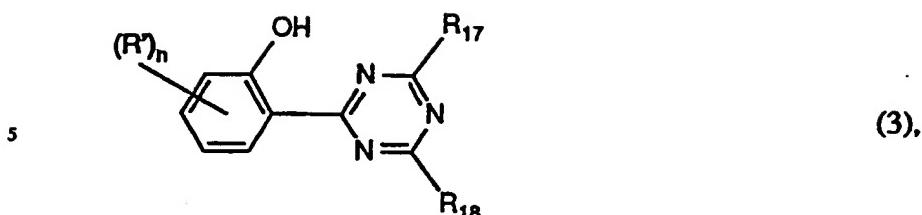
45

50

55

60

65



- 10        worin  
 R' Alkyl mit 1–4 C-Atomen, Alkoxy mit 1–4 C-Atomen, Halogen oder Hydroxy,  
 R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1–18 C-Atomen; durch Hydroxy, Alkoxy mit 1–4 C-Atomen, Alkylthio mit 1–4 C-Atomen, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino mit 1–4 C-Atomen im Alkylteil  
 15        substituiertes Alkyl mit 1–18 C-Atomen; Alkoxy mit 1–4 C-Atomen; Cycloalkyl mit 5–6 C-Atomen; Phenyl; durch Chlor, Alkyl mit 1–4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1–4 C-Atomen substituiertes Phenyl oder  
 o-Hydroxyphenyl und  
 n 0, 1 oder 2  
 bedeuten,
- 20        d) s-Triazinverbindungen der Formel



- 30        worin mindestens einer der Substituenten R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> ein Rest der Formel



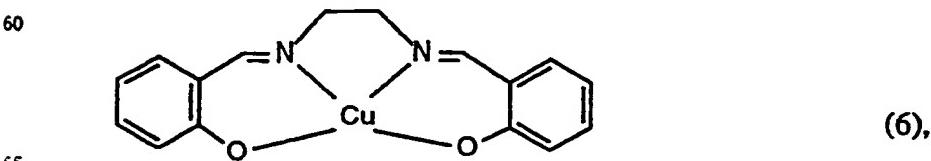
- 40        ist, worin A C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl oder 2-Hydroxytrimethyl und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder C<sub>1</sub>–C<sub>11</sub>-Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder einen Rest der Formel (5) sind.

In den Formeln (1) bis (5) bedeuten:

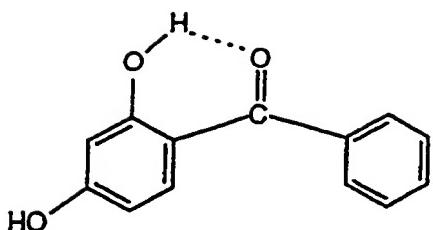
- 45        C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, oder tert-Butyl;  
 C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder n-Butoxy; C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, Octyloxy, Dodecyloxy oder Tetradecyoxy;  
 C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl z. B. Ethyl, Amyl, tert-Octyl, n-Dodecyl und vorzugsweise Methyl, sec-Butyl oder tert-Butyl;  
 C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub>-Alkoxykarbonyl z. B. Ethoxycarbonyl, n-Octoxycarbonyl oder vorzugsweise Methoxycarbonyl;  
 50        C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-Cycloalkyl z. B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl;  
 (C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl z. B. Methylphenyl, tert-Butylphenyl, tert-Amylphenyl oder tert-Octylphenyl;  
 C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>-Phenylalkyl z. B.  $\alpha$ -Methylbenzyl oder vorzugsweise  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, und  
 C<sub>1</sub>–C<sub>11</sub>-Alkylimino z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- oder Undecylimino.

- 55        Besonders geeignete Verbindungen sind:

a) Cu-Komplexe der Formel

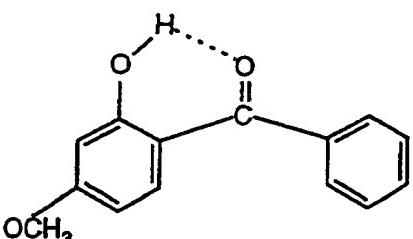


65        b) Benzophenone der Formeln



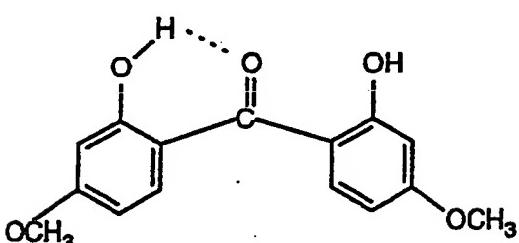
(7),

5



(8) und

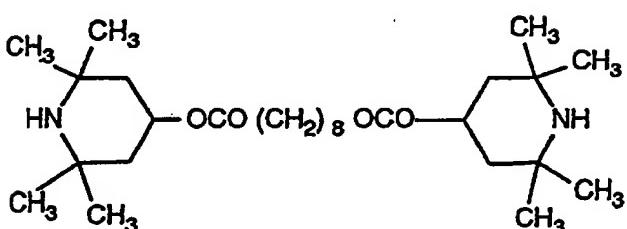
15



(9)

25

## c) Verbindungen der Formel

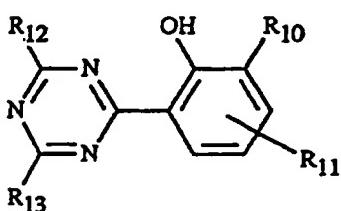


(10)

35

40

## d) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel



(11),

50

55

worin

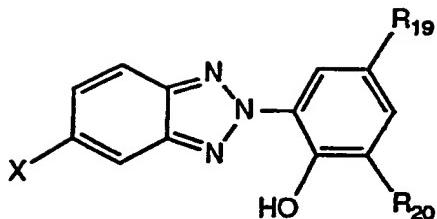
R<sub>10</sub> Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl,R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alk xy oder Hydroxy, undR<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl

bedeuten,

## e) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole der Formel

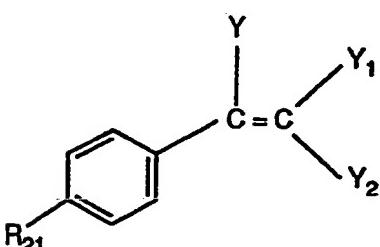
60

65



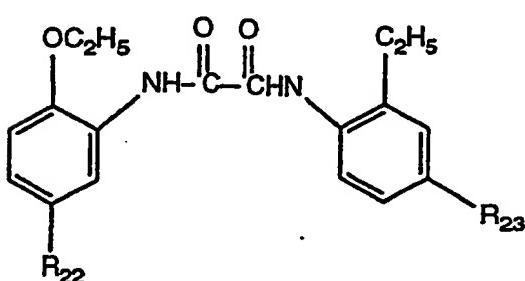
(12).

10      worin  
X Wasserstoff oder Chlor,  
R<sub>19</sub> Alkyl mit 1–8 C-Atomen und  
R<sub>20</sub> Wasserstoff oder Alkyl  
bedeuten.  
15      f) Zimtsäurederivate der Formel



(13).

worin  
 $R_2$  Wasserstoff oder Methoxy,  
 $Y$  Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,  
 $Y_1$  und  $Y_2$  voneinander unabhängig Cyan oder  $CO_2$ -Alkyl  
bedeuten, und  
g) Oxalanilide der Formel



(14).

**Worin**  $R_{22}$  und  $R_{23}$  voneinander unabhängig Wasserstoff oder tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bedeuten.

50 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Aufbringen von Faserstabilisatoren, vorzugsweise Antioxidantien und Lichtschutzmitteln, insbesondere UV-Absorbern auf halbsynthetische und insbesondere synthetische hydrophobe Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls nach dem  
55 erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose-2-1/2-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

60 Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyester-, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid, Polypropylen- oder Polyamid-Basis, z.B. Polyamid 6,6, Polyamid 6,10, Polyamid 6, Polyamid 11, Poly(1,4-phenylene-terephthalamid) oder Poly(1,3-phenyleneisophthalamid).

Die bei dem erfundungsgemäßen Verfahren angewendete Temperatur richtet sich im wesentlichen nach dem Substrat. Normalerweise liegt sie zwischen 90 und 300°C, vorzugsweise zwischen 90 und 200°C, insbesondere zwischen 100 und 150°C.

Der anzuwendende Druck muß mindestens so groß sein, daß das CO<sub>2</sub> in überkritischem Zustand vorliegt. Normalerweise liegt der Druck zwischen 73 und 400 bar, vorzugsweise zwischen 150 und 300 bar, insbesondere

zwischen 150 und 250 bar. Bei der bevorzugten Temperatur von ca. 130°C für das Aufbringen von Faserstabilisatoren auf das Polyestermaterial beträgt der Druck etwa 250 bar.

Die Faserstabilisatoren werden normalerweise in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, appliziert. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Faserstabilisatoren eingesetzt werden.

Das "Flottenverhältnis" (Massenverhältnis Textilmaterial : CO<sub>2</sub>) beim Aufbringen von Faserstabilisatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren richtet sich nach der zu behandelnden Ware und deren Aufmachung. Üblicherweise variiert es zwischen einem Wert von 1 : 2 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 75. Sollen beispielsweise Polyestergarne, die auf entsprechende Kreuzspulen aufgewickelt sind, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, so geschieht dies vorzugsweise bei relativ kurzen Flottenverhältnissen, d. h. Flottenverhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 5. Derartige kurze Flottenverhältnisse bereiten in der Regel bei dem herkömmlichen Verfahren im wäßrigen System Schwierigkeiten, da hierbei, bedingt durch die hohe Konzentration an Faserstabilisatoren, häufig die Gefahr besteht, daß die feindispersen Systeme agglomerieren. Dies tritt jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

Zur Reinigung des überkritischen CO<sub>2</sub> nach dem Aufbringen von Faserstabilisatoren bestehen mehrere Möglichkeiten. Man kann z. B. den in dem überkritischen CO<sub>2</sub> verbleibenden Faserstabilisatorrest über entsprechende Filter ab- bzw. absorbieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolith- und Aluminiumoxidfilter.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die nach dem Aufbringen von Faserstabilisatoren in dem überkritischen CO<sub>2</sub> verbleibenden Faserstabilisatoren durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder eine Volumenvergrößerung zu entfernen. Hierbei wandelt sich das überkritische CO<sub>2</sub> in das entsprechende Gas um, das dann aufgefangen wird und erneut nach Überführung in den überkritischen Zustand zum Behandeln von weiteren Substraten verwendet wird. Hierbei scheiden sich die Faserstabilisatoren in flüssiger oder fester Form ab und können entsprechend gesammelt und erneut verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man auf dem Textilmaterial sehr hohe Aufziehgrade, die vergleichbar sind mit denen, die nach den in der Textilindustrie üblichen wäßrigen Verfahren erzielt werden. Auch die Lichtechnheiten sind den nach üblichen Applikationsverfahren erhaltenen ebenbürtig.

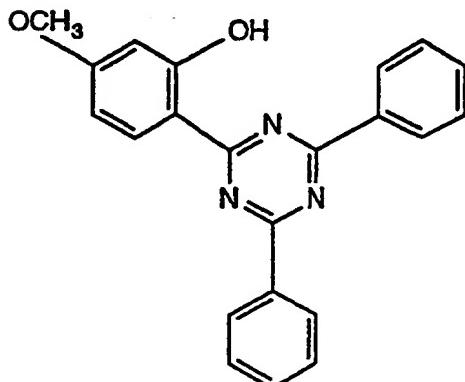
Das erfindungsgemäße Aufbringen von Faserstabilisatoren kann auch während des Färbevorganges zusammen mit den jeweiligen Farbstoffen oder Farbstoffmischungen erfolgen. Als Beispiele für geeignete Farbstoffe sind vor allem Dispersionsfarbstoffe, d. h. im Wasser schwerlösliche oder nahezu unlösliche Farbstoffe zu nennen. Es kommen z. B. Farbstoffe aus folgenden Klassen in Frage: Nitrofarbstoffe, z. B. Nitrodiphenylaminfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Aminonaphthochinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinonfarbstoffe, Tricyanvinylfarbstoffe und Azofarbstoffe, wie Monazo und Disazofarbstoffe.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Sofern nicht anders angegeben, bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumeneilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Die Lichtechnheitsbeurteilung erfolgt nach Ford EU BO 50-2 (Prüfvorschrift FLT EU BO 50-2; Prüfgerät Xenotest 1200, Gleichlauf; Prüfzeit 48 Stunden; Schwarztafeltemperatur 75°C; Feuchtigkeit 80%).

### Beispiel 1

0,0355 g des UV-Absorbers der Formel



(15)

werden in einem Autoklaven vorgelegt. Ein Streifen Polyestergewebe von 5,17 g wird auf einem Materialträger im Autoklav befestigt. Nach dem Schließen des Autoklaven werden 360 g CO<sub>2</sub> aus einer Vorratsflasche in den Autoklaven gegeben. Dann wird auf 130°C aufgeheizt, wobei der Druck im Autoklaven auf 250 bar ansteigt. Nach einer Verweilzeit von 30 Minuten bei dieser Temperatur wird die Apparatur abgekühlt und das Polyestergewebe entnommen. Es entspricht nach dieser Behandlung einem auf übliche Weise mit Lichtschutzmittel stabilisierten Muster. Der Aufziehgrad des UV-Absorbers beträgt 75%.

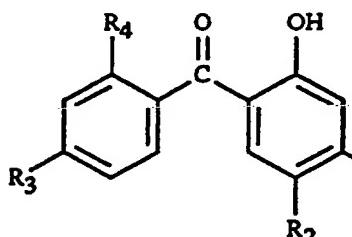
Beispiel 2

Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben, aber mit zusätzlich 0,01 g des Farbstoffes C.I. Dispers Orange 53, so erhält man eine organische Färbung mit sehr guten Lichtechtheitswerten.

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Verbesserung der Stabilität von Färbungen auf hydrophobem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man das Material in Überkritischem Kohlendioxid mit einem Faserstabilisator behandelt.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Faserstabilisator ein organisches Antioxidans oder Lichtschutzmittel mit einem Molgewicht kleiner als 600 verwendet.
- 20 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Faserstabilisator Lichtschutzmittel verwendet.
- 25 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lichtschutzmittel einen UV-Absorber aus der Klasse der Benzoate, Benzophenone, Benzotriazole, Triazine, Zimtsäurederivate, Oxalanilide oder Phenylsalicylate verwendet.
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) 2-Hydroxybenzophenone der Formel (I)

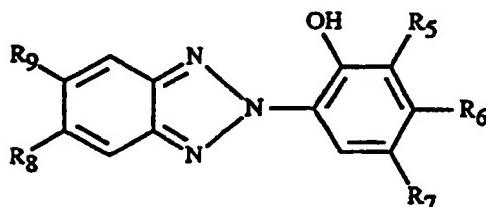


(1),

25

worin  
 R<sub>1</sub> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>—C<sub>14</sub>-Alkoxy oder Phenoxy,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 R<sub>3</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy und  
 R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Carboxy bedeuten,

b) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole der Formel

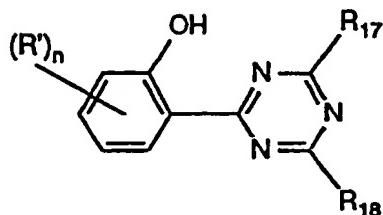


(2),

40

worin  
 R<sub>5</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, oder C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,  
 R<sub>6</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Hydroxy,  
 R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>-Alkyl, Chlor, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl)-phenyl, C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,  
 C<sub>2</sub>—C<sub>9</sub>-Alkoxykarbonyl, Carboxyethyl oder C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>-Phenylalkyl,  
 R<sub>8</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>—C<sub>9</sub>-Alkoxykarbonyl oder Carboxy und  
 R<sub>9</sub> Wasserstoff oder Chlor  
 bedeuten,

c) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-s-triazine der Formel



(3),

55

worin

R' Alkyl mit 1–4 C-Atomen, Alkoxy mit 1–4 C-Atomen, Halogen oder Hydroxy,  
 R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1–18 C-Atomen; durch Hydroxy, Alkoxy mit 1–4  
 C-Atomen, Alkylthio mit 1–4 C-Atomen, Amino oder Mono- oder Di-alkylamino mit 1–4 C-Atomen,  
 im Alkylteil substituiertes Alkyl mit 1–18 C-Atomen; Alkoxy mit 1–4 C-Atomen; Cycloalkyl mit 5–6  
 C-Atmen; Phenyl; durch Chlor, Alkyl mit 1–4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1–4 C-Atomen substitu-  
 iertes Phenyl oder o-Hydroxyphenyl und

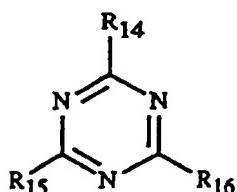
n 0, 1 oder 2

bedeuten,

d) s-Triazinverbindungen der Formel

5

10

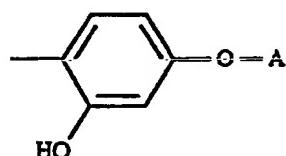


(4),

15

worin mindestens einer der Substituenten R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> ein Rest der Formel

20



(5)

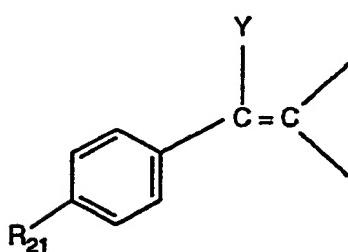
25

ist, worin A C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl oder 2-Hydroxytrimethyl und der übrige Substituent bzw. die übrigen  
 Substituenten unabhängig voneinander C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel, Imino oder  
 C<sub>1</sub>–C<sub>11</sub>-Alkylimino an den Triazinylrest gebundenes C<sub>1</sub>–C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder einen Rest der For-  
 mel (5) sind,

e) Zimtsäurederivate der Formel

30

35



(13),

40

45

worin

R<sub>21</sub> Wasserstoff oder Methoxy,

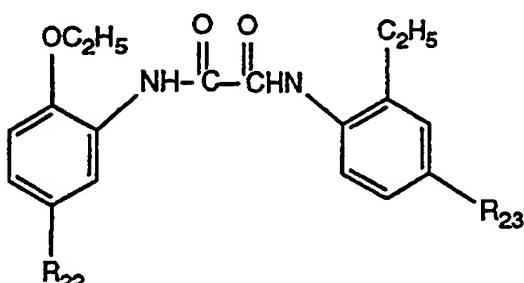
Y Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,

Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> voneinander unabhängig Cyan oder CO<sub>2</sub>-Alkyl

50

bedeuten, oder

f) Oxalanilide der Formel



(14),

55

60

worin

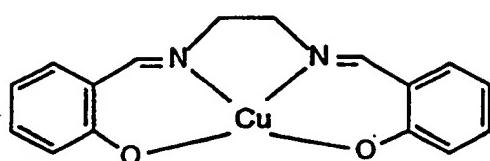
R<sub>22</sub> und R<sub>23</sub> voneinander unabhängig Wasserstoff oder tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

bedeuten, verwendet.

65

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Faserstabilisatoren Lichtschutzmittel der Formel

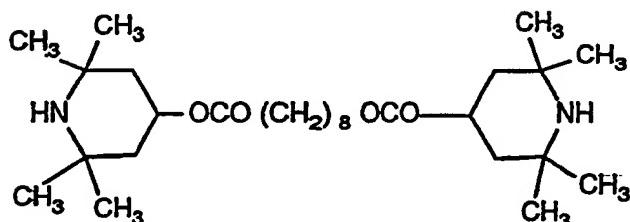
5



(6), oder

10

15



(10)

20

verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Faserstabilisatoren einsetzt, die frei von Zusätzen, insbesondere frei von Stellmitteln und Dispergiermitteln, sind.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faserstabilisatoren bei Temperaturen zwischen 90°C und 300°C, vorzugsweise zwischen 90°C und 200°C, insbesondere zwischen 100 und 150°C auf das Material aufträgt.

30

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Faserstabilisatoren bei einem Druck zwischen 73 bar und 400 bar, vorzugsweise zwischen 150 bar und 300 bar, insbesondere zwischen 150 und 250 bar auf das Material aufträgt.

35

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das verwendete überkritische CO<sub>2</sub> nach dem Behandlungsprozeß reinigt und erneut verwendet.

40

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das überkritische CO<sub>2</sub> mittels eines Filters reinigt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das überkritische CO<sub>2</sub> durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder Volumenvergrößerung reinigt.

13. Anwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Aufbringen von Faserstabilisatoren auf Textilmaterial aus Polyester.

14. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Aufbringen von Faserstabilisatoren auf Textilmaterial aus Polyamid.

15. Das nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 behandelte Textilmaterial.

45

50

55

60

65